# Untersuchungen

über

## neue Alkali-Borate

und

## über die quantitative Bestimmung der Borsäure.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Anton Carl Reischle

aus München.

---

1892

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

MÜNCHEN.

# Untersuchungen

über

## neue Alkali-Borate

und

## über die quantitative Bestimmung der Borsäure.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Anton Carl Reischle

aus München.

---

1892

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

MÜNCHEN.

Meiner teuren Frau

in Liebe

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0104

Vorliegende Arbeit wurde in der anorganischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums der königl. bayer. Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Gerhard Krüss, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung die Arbeit entstand, für seinen werthvollen Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Geheimrath Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse aufs Beste zu danken.

Der frische Zug, der seit Aufstellung und Anerkennung des periodischen Systems auf dem Gebiete der anorganischen Forschung zu Tage getreten ist, hat diese Disciplin aus den bisherigen Bahnen einer beschreibenden Naturwissenschaft herausgehoben und dieselbe zu einem vergleichenden Studium der Elemente und ihrer Verbindungen hingelenkt. Es gibt ja das natürliche System die mannigfachsten Anregungen in dieser Richtung; immerhin ist bekannt, wie vornehmlich die Elemente mit niederen Atomgewichten eine Ausnahmestellung im System einzunehmen scheinen.

Wiederholt ist darauf hingewiesen, dass ein Element in seinen Eigenschaften nicht nur von denjenigen Elementen abhängt, welche — um sich nach G. Krüss eines Bildes zu bedienen — auf der Wandkarte des periodischen Systems im Norden, Süden, Osten und Westen sich dem betrachteten Grundstoff zunächst befinden, sondern auch von demjenigen Elemente, welches im Nordwesten seine Lage hat. Es schliesst sich an die Magnesium-Calcium-Gruppe das Lithium, an das Aluminium das Beryllium, an das Silicium das Bor unzweifelhaft an; auch in einer Anzahl anderer Fälle, z. B. bei der Chemie des Thalliums, des Chamäleons der Alkalimetalle, wie auch bei der Chemie des Bleis und Baryums ist diese Verwandtschaft zum Nordwesten stark hervortretend. Aus diesen Erscheinungen entspringen dann auch wohl jene Versuche, die Elemente nicht direct in einfachen, horizontalen Reihen unter einander anzuordnen, [1]) sondern wie es beispielsweise B. de Chancourtois wohl zuerst versucht hat, die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte spiralförmig auf einer Cylinderoberfläche zu gruppiren. Auch im letzten Jahre ist die grössere Zweckmässigkeit der einen oder anderen Anordnung der Elemente wiederholt erwogen worden, und es hat sich vornehmlich James Walker[2]) für die Anordnung der Elemente in geraden

1) Vis tellurique oder die Spirale der Elemente nach ihren Eigenschaften und Aequivalenten von B. de Chancourtois 1862; siehe ferner Lecoq de Boisboudran und A. de Lapparent (Compt. rend. 1891, 112, 77).

2) Chemical News 1891. **63**. 251—253.

Reihen (nach Mendelejeff) ausgesprochen. Immerhin ist zu berücksichtigen, dass ein treppenartiger Aufbau des Systems durch folgende systematische Verschiebung der einzelnen Gruppen gegeneinander

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | C |
| | | B | Si |
| | Be | Al | Ti |
| Li | Mg | Sc | |
| Na | Ca | | |

vielen Bedürfnissen Rechnung trägt.

Hiernach steht beispielsweise das Bor direct neben dem Silicium und es kommt die grosse Analogie zur Geltung, wie sie nicht nur das metallische Bor und metallische Silicium in ihrer äusseren Erscheinung und in ihrem Verhalten gegen die Wärme zeigen, sondern wie es auch in dem Verhalten der Bor- und Silicium-Verbindungen im Allgemeinen zu Tage tritt.

Beide Elemente bilden die charakteristischen Fluoride, welche beim Einleiten in Wasser zur Bildung von Metallfluorwasserstoffsäuren Veranlassung geben. Es gibt die Borsäure in der Schmelzhitze Gläser wie die Kieselsäure, — bei der Verbindung beider Säuren mit Basen tritt die Neigung zur Bildung complexer Verbindungen hervor. Es liegt hierin eine gewisse Aehnlichkeit der Silicate und Borate mit den Verbindungen des Kohlenstoffes. Jedoch haben wir es bei complexen Verbindungen des Kohlenstoffes vor Allem mit Kohlenstoff-Ketten zu thun, während bei den complexen Salzen der Bor- und Kieselsäure stets der Sauerstoff die Verbindung und Anhäufung einer grösseren Anzahl von Bor- und Silicium-Atomen vermittelt.

Normale Salze der Orthoborsäure $B(OH)_3$ finden sich nirgends in der Natur und sind auf künstlichem Wege bisher auch noch nicht hergestellt worden; nur die Aether, von der allgemeinen Formel $B(O.C^nH_{2n+1})_3$ sind die einzig sicher bekannten Derivate der Orthoborsäure. — Dagegen liefert die Metaborsäure, — das innere Anhydrid der Orthoborsäure, — genau definirbare Salze, von denen eine grosse Anzahl künstlich dargestellt wurde.

In der Natur tritt, wie bei den Silicaten, so auch bei den

Boraten die Neigung zur Bildung grösserer Molekularcomplexe hervor; es sind die natürlichen Borate sehr complicirt zusammengesetzt. Als Beispiel mögen folgende von Rammelsberg[1]) angeführte Borate dienen:

Hydroboracit $Ca_2B_6O_{11} . MgB_6O_{11} . 12H_2O$.
Bornatrocalcit $Na_4B_6O_{11} . 2Ca_2B_6O_{11} . 24H_2O$.
Franklandit $Na_4B_6O_{11} . 16H_2O$.

Auch das bekannteste Borat, „der Borax", leitet sich von einer Tetraborsäure ab. — Ohne Zweifel ist durch diese Fähigkeit der Borsäure, complicirte Verbindungen zu liefern, das Studium der Borate ungemein erschwert, und so hat man, wie aus folgender Abhandlung ersichtlich ist, bis jetzt auch noch keinen klaren, sicheren Ueberblick über die verschiedenen Classen von borsauren Salzen gewonnen.

Verfasser kam desshalb gerne einer Aufforderung von Herrn Professor Dr. G. Krüss nach, die Verbindungen der Borsäure mit starken Basen in zusammenhängender Weise eingehender als bisher geschehen zu studiren. — Sicherer Erfolg konnte hiebei nur dann erhofft werden, wenn zugleich die verschiedenen, analytischen Bestimmungs-Methoden für Borsäure, welche ja zum Theil höchst mangelhaft sind, auf ihren wirklichen Werth geprüft und eventuell verbessert werden konnten. Die vorliegende Arbeit umfasst desshalb zugleich eine kritische Untersuchung der quantitativen Borsäure-Bestimmungsmethoden, deren Resultate im Folgenden zunächst mitgetheilt seien.

1) Jahrbuch der Mineralogie 1884, II. 158.

I.

# Ueber die quantitativen Bestimmungs-Methoden der Borsäure.

Nicht nur bei Untersuchungen über die Zusammensetzung künstlich hergestellter Borate, sondern auch bei analytischen Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie, sowie bei mineralchemischen Untersuchungen hat sich wiederholt ergeben, wie schwierig es ist, quantitative Borsäure-Bestimmungen in wirklich exacter Weise durchzuführen. Es ist eine grössere Anzahl von Methoden für diesen Zweck vorgeschlagen worden, durch welche man theils direct, theils indirect die Borsäure ermitteln kann. Verfasser hat die zumeist gebräuchlichen Verfahren folgender vergleichenden Prüfung unterzogen.

## 1. Wägung als basisches Magnesium-Borat und Gehaltsbestimmung desselben an Magnesia.

C. Marignac[1]) schlug vor, eine schwach saure, Borsäure haltende Lösung mit Chlormagnesium und Chlorammonium im Ueberschuss zu versetzen und einzudampfen. Der Glührückstand, welcher basisch borsaure Magnesia und aus Chlormagnesium entstandene, überschüssige Magnesia enthält, wird zur Wägung gebracht und in demselben die gesammte Magnesia bestimmt; Borsäure berechnet sich

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie I. 405, auch Fresenius quant. Anal. I. 422 d.

aus der Differenz. Vor einiger Zeit versuchten Krüss[1]) und Moraht, diese Methode bei der Analyse von Berylliumboraten zu verwenden, doch erhielten diese Autoren hiebei, wie auch bei Analyse von Borax nach diesem Verfahren, nur sehr ungenügende Resultate. Auch Verfasser versuchte eingewogene Borsäure auf diesem Wege wieder zu gewinnen, jedoch mit dem gleich mangelhaften Ergebnisse, so dass auf Anführung der betreffenden Analysen verzichtet sei.

## 2. Bestimmung der Borsäure durch Zersetzung von abgewogenem Natriumcarbonat.

H. Rose[2]) hat vorgeschlagen die zu analysirende, Borsäurehaltige Substanz mit gewogenem, überschüssigen Natriumcarbonat zu glühen, die hiebei ausgetriebene Kohlensäure durch Differenzwägung zu bestimmen und die der gefundenen Kohlensäuremenge äquivalente Borsäure zu berechnen. Es ist dies ein ziemlich umständlich durchführbares Verfahren, kann jedoch durch Einhalten bestimmter Vorsichtsmassregeln annähernd stimmende Resultate ergeben. Da im Besonderem diese Methode auf ihren Werth ebenfalls von Krüss und Moraht untersucht wurde, so sei auch hier auf die betreffenden Controll-Analysen in „Liebigs Annalen **260.** 184 Anmerkung" hingewiesen.

## 3. Destillation der Borsäure als Methyl-Ester und Wägung derselben als basisches Calciumborat.

Gooch[3]) zersetzt in einem selbst construirten Apparate das Borat mit Salpetersäure oder mit Essigsäure, destillirt die Flüssigkeit ab und fügt zum Rückstande Methylalkohol, um die Borsäure als Borsäure-Methylester in eine gut verschlossene Vorlage überzudestilliren; diese Operation wird einige Male wiederholt. Das Destillat wird dann mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Calciumoxyds zur Trockene verdampft und der Rückstand geglüht; die Gewichtszunahme

1) Krüss u. Moraht. (Lieb. Anal. **260**, 1890, S. 1885).
2) Fresenius quant. Anal. I. 482a.
3) Gooch (Chemical News **55** S. 8).

des Kalkes ergibt die gesuchte Borsäuremenge. Gooch selbst hat ursprünglich zur Bindung der Borsäure geglühte Magnesia verwendet und nach Mittheilung von Th. Rosenbladt[1]) ist die Magnesia zur Zersetzung des Borsäure-Methylesters thatsächlich zu empfehlen. Da die Gooch'sche Methode in letzter Zeit wiederholt erwähnt worden ist, so unterzog Verfasser dieselbe einer etwas eingehenderen Untersuchung.

Der hiezu nöthige Apparat wurde genau nach der in „Chemical News **55** S. 12" vorhandenen Zeichnung hergestellt und zu den folgenden Bestimmungen selbst umkrystallisirte Borsäure verwendet.

Analysen.

| Angewandte g $B(OH)_3$ | Gewogene g CaO | Gefundene g $CaO + B_2O_3$ | Gefundene g $B_2O_3$ | Berechnet g $B(OH)_3$ | Von d. angew. Borsäure gefundene Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2436 | 1,2612 | 1,3860 | 0,1248 | 0,2211 | 94.9 |
| 0,3781 | 1,4106 | 1,6174 | 0,2068 | 0,3664 | 96,9 |
| 0,4016 | 1,3904 | 1,6194 | 0,2290 | 0,4057 | 101.00 |
| 0,2184 | 0,9818 | 1,1005 | 0,1187 | 0,2103 | 96,3 |
| 0,3712 | 1,1760 | 1,4002 | 0,2242 | 0,3686 | 99,9 |

Wenn auch Gooch nach den von ihm mitgetheilten Analysen 100,16 bis 101,37 % der angewandten Borsäure erhielt, so gelang es mir doch nicht, unter den oben angeführten Bedingungen bessere Resultate als solche zu erhalten, die zwischen 94,9 bis 101 % schwanken. Es deckt sich dieser schlechte Ausfall der quantitativen Bestimmungen mit qualitativen Beobachtungen, welche ergaben, dass in der Retorte, aus welcher die Borsäure mit dem Methylalkohol abdestillirt wurde, selbst nach zwölfmaliger Destillation noch nachweisbare Spuren von Bor-

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**. 18 — 23.

säure vorhanden waren. Trotzdem erhielt Gooch und so auch Verfasser in einem Falle bei der Bestimmung mehr Borsäure, als angewendet worden war. Es kann dies davon herrühren, dass Calciumoxyd bei der gemeinschaftlichen Wägung mit Borsäure Kohlensäure und Feuchtigkeit anzieht, und in der That ist ein derartiges Gemenge höchst schlecht zu wägen. Nimmt man die Wägung des angewandten Kalkes unter gleichen Versuchsbedingungen vor, wie die Wägung des Kalkes + Borsäure, so wird dieser Versuchsfehler möglichst auf ein Minimum beschränkt.

Verfasser nahm alle Wägungen auf einer schnellschwingenden Wage — von H. Beckel in Hamburg —, welche mit einer vorzüglichen Beschleunigungsvorrichtung versehen ist, vor. Es kam also bei den Endresultaten fast nur der Verlust an Borsäure zur Geltung und es wurde desshalb der Eindruck gewonnen, dass man bei möglichst exactem und vorsichtigem Arbeiten nach der Gooch'schen Methode, in wechselnden Mengen stets beträchtlich zu wenig Borsäure findet. Sicherlich kann man vielleicht auch bessere Resultate erhalten, wenn man auf die zweite Fehlerquelle, welche in der Absorbtionsfähigkeit des Kalkes für Wasser und Kohlensäure liegt, in Besonderem bei den Wägungen von $CaO + B_2O_3$ nicht sorgfältig Rücksicht nimmt.

## 4. Maassanalitische Bestimmung der Borsäure

Zurückgreifend auf einen Vorschlag von Jolly[1]) löst Parmentier[2]) das zu untersuchende Borat in etwas überschüssiger Schwefelsäure auf, theilt die Lösung in zwei Theile und titrirt beide Hälften acidimetrisch mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge, indem die eine Hälfte mit Orceïn, die andere mit Helianthin als Indicator versetzt wird. In ersterem Falle erhält man die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefel- + Borsäure, mit Helianthin wird jedoch nur die Schwefelsäure angezeigt. — Die Differenz beider Titrationen ergibt die Menge Kalilauge, welche der vorhandenen Borsäure entspricht.

Man ist bei Ausführung dieser Methode auf den nicht sehr exacten Farbenumschlag des Helianthins angewiesen. Ferner kam zur Geltung, dass bei dem geringen Atomgewichte des Bors und dem grossen

1) Jolly (Compt. rend. **100.** 103 — 105).
2) Parmentier (Compt. rend. **113.** 41 — 43).

Krystallwassergehalt der meisten Borate, diese Verbindungen fast stets einen sehr geringen Borsäuregehalt besitzen. Stehen nicht grössere Mengen von Borat zur Verfügung, so muss man eventuell $^1/_{100}$ Normal-Alkalilösung anwenden, in sehr vielen Fällen jedoch sicher zu $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge greifen. Auch bei letzterer Concentration der Titerlösung war der Farbenumschlag bei der Titration von Schwefelsäure, bei Gegenwart von Borsäure so undeutlich, dass Verfasser darauf verzichtet, die ausgeführten Analysen mitzutheilen. Das Gleiche gilt von der:

### 5. Wägung der Borsäure als Borfluorkalium.

Es wurde nach Stolba[1]) eine gewogene Boratmenge mit Flusssäure und kohlensaurem Kali in einer Platinretorte am Platinrückflusskühler erhitzt, um Borfluorkalium zu bilden. Der erhaltene Niederschlag wurde nach Stolba mit weinsaurem Kali, bei einer anderen Analyse nach Rose's[2]) Vorschlag mit kaltem Alkohol gewaschen; jedoch in beiden Fällen mit sehr ungünstigem Erfolge.

### 6. Bestimmung der Borsäure aus der Gewichtsdifferenz nach Verflüchtigung des Bors als Fluorid.

Schon im Rose'schen Lehrbuch der analytischen Chemie ist vorgeschlagen, die Flüchtigkeit des $BFl_3$ zu benützen, um aus eingewogenen Borsäuresalzen das Bor zu entfernen und die Base als Sulfat zur Wägung zu bringen; die Differenz der gewogenen Base und des gewogenen Borates gibt die Menge der vorhandenen Borsäure. Es scheint, dass diese Methode in der letzten Zeit weniger Beachtung gefunden hat, als sie verdient. Man kann in der That auf dieser Grundlage zu einer sehr exacten und bequemen Borsäure-Bestimmungsmethode gelangen.

Anstatt das Borat mit Flusssäure und Schwefelsäure wiederholt zu behandeln, bedienten wir uns der verhältnissmässig grossen Beständigkeit des Ammoniumborfluorids $BFl_4NH_4$. Es ist ja bekannt,

1) Chem. Centr. 1872. 365.
2) Rose (Lehrb. der anal. Chemie, B. I S. 264).

wie sogar das beständige Kaliumborfluorid mit dem leicht flüchtigen Salmiak nicht letzteren, sondern das Ammoniumborfluorid sublimiren lässt; es ist diess ein Körper, der durch Sublimation zu reinigen und verhältnissmässig leicht zu verflüchtigen ist.

Zur Prüfung der Verwendbarkeit eines solchen Verfahrens in analytischer Hinsicht, wurden abgewogene Mengen von reinem, umkrystallisirtem Borax mit der sechsfachen Menge von umsublimirtem Fluorammonium[1]) im Platintigel gemischt, langsam erwärmt, so dass die Hauptmenge des Borfluor-Ammoniums verflüchtigt wurde, nach dem Erkalten Schwefelsäure hinzugefügt und zugleich mit dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure die letzten Spuren von Fluorbor, bezw. Fluorammonium entfernt.

Das zurückgebliebene schwefelsaure Natrium erwies sich nach der constanten Wägung bei spectralanalytischer Untersuchung als vollständig frei von Borsäure und zwar schon nach einmaliger Durchführung obiger Operation.

Eine Anzahl von Versuchen ergab folgende Resultate:

| Angewandte g $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$ | Gefundene g $Na_2SO_4$ | Berechnete g $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$ | Von angew. Borax gefundene Prozente |
|---|---|---|---|
| 1,0876 | 0,4039 | 1,0865 | 99,91 |
| 1,0187 | 0,3779 | 1,0168 | 99,81 |
| 1,8772 | 0,6972 | 1,8762 | 99,91 |
| 1,6375 | 0,6060 | 1,6372 | 99,98 |
| 1,3676 | 0,5049 | 1,3620 | 99,94 |
| 0,6550 | 0,2424 | 0,6549 | 99,98 |

Es wurden fernerhin Versuche mit einer Mischung von gewogenem, frisch geglühtem Kalk und gewogener Borsäure angestellt; die Wägung des Calciumoxyds führte ich, wie oben erwähnt, mit möglichster Vorsicht und Schnelligkeit mittels beschleunigter Wage aus.

1) Da das Fluorammonium des Handels häufig wegen Unreinheit nicht ohne Rückstand zu verflüchtigen ist, so empfiehlt es sich, das käufliche Salz durch Sublimation in einer Platinretorte zu reinigen, oder event. in gewogenen Mengen den Rückstand zu bestimmen.

Es wurde gefunden:

| Gewogene g CaO | Gewogene g $B(OH)_3$ | Gefundene g $CaSO_4$ | Berechnete g CaO | Aus der Differenz g $B(OH)_3$ | In Prozenten berech. g $B(OH)_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,7341 | 0,1876 | 1,7823 | 0,7338 | 0,1878 | 100,10 |
| 0,4987 | 0,2710 | 1,2094 | 0,4980 | 0,2717 | 100,26 |
| 0,5817 | 0,1619 | 1,4221 | 0,5819 | 0,1617 | 99,88 |
| 0,7206 | 0,1042 | 1,7512 | 0,7211 | 0,1040 | 99,80 |
| 0,6169 | 0,1978 | 1,4974 | 0,6168 | 0,1979 | 100,05 |
| 0,4926 | 0,2527 | 1,2065 | 0,4924 | 0,2529 | 100,07 |

Im Mittel wurden gefunden $B(OH)_3 = 100{,}03\,\%$.

Nach den oben gesammelten Erfahrungen erscheint es dem Verfasser in allen denjenigen Fällen, in welchen bei der Analyse eines Borates die Base als Sulfat wägbar ist, sehr empfehlenswerth, das Bor als Fluorborammonium zu verflüchtigen und hieraus den Borsäuregehalt zu ermitteln. — Auch wird sich dieses Verfahren in manchen Fällen zur Bestimmung freier Borsäure verwenden lassen.

In Fällen, in welchen dieses Verfahren nicht durchführbar ist, ist es empfehlenswerth, sich nicht sicher auf die Resultate der anderen Methoden zu verlassen; Verfasser zieht es vor, beispielsweise bei der Analyse eines Borates, dessen Base nicht als Sulfat wägbar ist, den Gehalt der Base auf anderm Wege, ebenso wie denjenigen an Krystallwasser durch eine grössere Anzahl von Bestimmungen möglichst genau zu ermitteln; hiedurch erhält man zugleich sichere Gewähr, dass die hierauf aus der Differenz ermittelte Borsäuremenge ebenfalls genau bestimmt ist.

II.

# Ueber die Zusammensetzung der borsauren Salze, in Besonderem über einige neue Alkaliborate.

Es sind in jüngster Zeit wiederholt Versuche gemacht worden, einen systematischen Ueberblick über die zum Theil sehr complicirte Zusammensetzung einer grossen Anzahl von borsauren Salzen zu gewinnen. Le Chatellier[1]) vermuthet, dass sehr viele der beschriebenen Borate entweder Mischungen sind, oder dass bei den Analysen begangene Irrthümer zur Aufstellung von zum Theil complicirten Formeln geführt haben. — Als Hauptirrthum bezeichnet Le Chatellier die Ausserachtlassung des Constitutionswassers bei Aufstellung der Formeln für die untersuchten Borate; er behauptet, dass alle wasserhaltigen, saueren Borate Wasser enthalten, welches nicht bei 100° und manchmal sogar nicht bei 150° weggeht. Letzteres Wasser dürfte nicht als Krystallisationswasser betrachtet, sondern müsste als Constitutions- oder basisches Wasser zur Aufstellung der Formel benützt werden. Bei seinen Untersuchungen griff Le Chatellier auf die interessanten Arbeiten von Ebelmen[2]) zurück.

Dieser Forscher nahm in den Oefen der Porzellanfabrik von Sevres Versuche über die Herstellung krystallisirter Mineralien vor. Bei dieser Gelegenheit schmolz Ebelmen Magnesia mit überschüssiger Borsäure zu einer glasigen Masse zusammen. Diese Masse wurde hierauf auf

1) Le Chatellier (Compt. rend. 1891. 1034).
2) Ebelmen (Anal. chim. phys. **33.** 34).

einem Platinbleche lange Zeit der Hitze eines Porzellanofens ausgesetzt. Die überschüssige Borsäure verflüchtigte sich und bei langsamem Erkalten bildeten sich strahlige Krystalle von Perlmutterglanz, welche bei der Analyse der Formel $B_2O_3 . 3MgO$ entsprechend zusammengesetzt waren. Ebelmen nannte diese Verbindung eine dreibasische und unternahm Versuche zur Herstellung von zweibasischen Boraten, welche jedoch nicht mehr vollendet wurden. Ausserdem liegen Angaben über weit basischere Borate, wie beispielsweise über ein $B_2O_3 . 2Al_2O_3$, von Ebelmen vor.

Le Chatellier untersuchte die Angaben Ebelmen's, ging jedoch auf anderem Wege zur Herstellung krystallisirter Borate vor. — Er schmolz eine Mischung von 1 Theil Borsäure mit 2,5 Theilen Magnesia; hiebei bildeten sich zweierlei Körper von verschiedener Krystallform, welche durch Methyljodid von einander getrennt wurden. Das eine Salz erwies sich auch nach Le Chatellier als ein dreibasisches Salz im Ebelmen'schen Sinne und so beginnt die Chatellier'sche Eintheilung der borsauren Salze mit der

ersten Klasse wasserfreier Borate von der Zusammensetzung: $B_2O_3 . 3\overset{II}{M}O$. Es gelang jedoch auch Le Chatellier nicht, von anderen Elementen als von Magnesium ein derartiges Borat in wirklich reinem Zustande zu erhalten.

Als zweite Klasse bezeichnet Le Chatellier die Borate von der Zusammensetzung: $B_2O_3 . 2\overset{II}{M}O$. Bei Untersuchung des Ebelmen'schen Materials glaubte Le Chatellier anfangs dieser Serie die Formel „$B_2O_3 . 1{,}5\overset{II}{M}O$“ zuschreiben zu müssen. Eine genaue mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, dass die Krystallblättchen von einer sehr feinen durchsichtigen Schicht glasiger Borsäure umgeben waren, trotzdem gerade diese Borate in ausserordentlich schönen Lamellen krystallisirt erschienen. So konstatirte Le Chatellier, dass man beispielsweise Ebelmen's Zinkborat mit sehr schwankendem Borsäuregehalt herstellen kann, ohne dass die Krystalle für das unbewaffnete Auge irgend welchen Unterschied aufweisen.

Nach Schmelzen einer Mischung von 3,5 Theilen Magnesia auf 1 Theil Borsäure gelang es Le Chatellier das gebildete dreibasische Borat von dem zweibasischen zu trennen; letzteres besass in der That die Zusammensetzung „$B_2O_3 . 2MgO$“. — Hieher gehören die von Mallard[1]) erwähnten isomorphen Borate der Magnesiagruppe.

1) Anal. des Mines, Nov. — Dec. 1887.

Als dritte Serie bezeichnet Le Chatellier Borate von der Zusammensetzung: $B_2O_3 . 1{,}5\overset{II}{M}O$; dargestellt wurde: ein Zinkborat, entsprechend dieser Formel. Dasselbe krystallisirt in schönen, rhombischen Dodecaëdern und ist sehr leicht abzuscheiden, da es das einzige Borglas dieses Elementes ist, welches von Säuren nicht angegriffen wird.

Zur vierten Gruppe rechnet Le Chatellier die Borate von der Zusammensetzung: $B_2O_3 . \overset{II}{M}O$. Schon Ditte[1]) hatte ein Kalkborat dargestellt, dem diese Formel zukommt, und auch Le Chatellier gelang es, diese Verbindung ganz rein zu isoliren.

Schliesslich behauptet Le Chatellier, dass auf trockenem Wege keine reinen, wasserfreien Borate hergestellt werden können, welche mehr als ein Aequivalent Säure auf ein Aequivalent Base enthalten.

Hiegegen sprechen die Resultate der eingehenden Versuche von Ditte. Derselbe erhitzte z. B. durch Fällung erhaltene amorphe Borate in einem Platintigel, der ein geschmolzenes Gemenge gleicher Moleküle Chlorkalium und Chlornatrium enthielt und dessen Boden stärker als der obere Theil erhitzt wurde. Unter diesen Versuchsbedingungen löst sich das Borat an den heisseren Stellen in den Chloriden auf und setzt sich dann an kälteren Theilen des Tigels in krystallinischer Form ab.

Ditte erhielt auf diesem Wege schön krystallisirte Borate folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| $CaO . B_2O_3$ | $B_2O_3 . SrO$ |
| $3B_2O_3 . 2CaO$ | $2B_2O_3 . SrO$ |

$3B_2O_3 . 2SrO.$

Es sind dieses Salze, welche in der That beträchtlich mehr Borsäure enthalten und deren Zusammensetzung nicht für die Richtigkeit der zuletzt von Le Chatellier angeführten Ansicht spricht.

Während durch Obiges versucht ist, einigen Ueberblick über die Zusammensetzung der wasserfreien Borate zu gewinnen, haben es Ditte und vor Allem Wurtz[2]) unternommen, auch die wasser-

1) Ditte (Compt. rend. 77. 788).

2) Dict. de Chemie de Wurtz. I. 366.

haltigen borsauren Salze zu classificiren. — Es sind diese Autoren, wie auch Le Chatellier der Ansicht, dass das über 105° fortgehende Wasser zur Constitution des Moleküles gehört und sie theilen von diesem Gesichtspunkte aus die wasserhaltigen Borate in nachfolgende 6 Classen ein:

1) Orthoborate $B(OM)_3$
   $B_2O_3 . CaO + 2H_2O = (BO_3)_2CaH_4$.
2) Metaborate $BO . OH$
   $B_2O_3 . CaO = (BO_2)_2Ca$.
3) Tetraborate $B_4O_3(OH)_6$
   $2B_2O_3 . CaO + 8H_2O$.
4) Pentaborate $B_5O_4(OH)_7$
   $^1/_2(5B_2O_3 . Na_2O . 10H_2O)$.
5) Hexaborate $B_6O_5(OH)_8$
   $3B_2O_3 . CaO . 4H_2O$.
6) Octoborate $B_8O_7(OH)_{10}$
   $4B_2O_3 . Li_2O . 20H_2O$.

Vorstehend liegen verschiedene Versuche vor, die Borate in übersichtlicher Weise zusammenzufassen; es scheint jedoch die Classificirung von Le Chatellier für die wasserfreien, von Wurtz für die wasserhaltigen Salze noch nicht unbedingt allen Anforderungen zu entsprechen, wie zum Theil auch aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Sucht man nach dem Grunde, warum die Zusammensetzung der Borate zumeist so complicirt erscheint, so ist ausser in den oben geschilderten Schwierigkeiten der Analyse, die Ursache auch darin zu finden, dass das Oxyd des Bors sich in einer Mittelstellung zwischen den Basen und Säuren befindet. Wir kennen die Halogenverbindungen des Bors, sowie einige andere Salze des Bortrioxyds; zugleich tritt dieses Oxyd als Säure auf. Demgemäss zeigt die Borsäure gegenüber schwachen Basen im Allgemeinen die Neigung complicirte, basische Salze zu bilden und schliesslich kommt die grosse Neigung des Bors hinzu, sich an das Silicium anzuschliessen, so dass wir es fast stets mit sehr complexen Molekülen borsaurer Salze zu thun haben.

Im Allgemeinen lässt sich erwarten, dass die Salze einer schwachen Säure mit den stärksten Basen verhältnissmässig noch am besten definirbar sind; als stärkste Basen sind die Oxyde der Elemente der ersten Hauptgruppe zu betrachten. Es wurde desshalb ein eingehendes Studium der Alkaliborate unternommen, um vor Allem die Verbindungen des Lithium, Rubidium und Cäsium mit der Borsäure genauer kennen zu lernen. Hierüber lagen bis jetzt nur wenige und mangelhafte Mittheilungen vor.

## Ueber Lithiumborate.

Es ist eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, durch Einwirkung von Borsäure auf Lithiumcarbonat zu borsauren Salzen des Lithiums zu gelangen. — So theilte Bloxam[1]) mit, dass beim Glühen von 1 Molekül Borsäure mit 3 — 5 Molekülen kohlensaurem Lithium zumeist $2^1/_2$ Moleküle Kohlensäure entweichen. — Ferner haben Gmelin,[2]) Arfverdson[3]) und Filsinger[4]) versucht, durch wässerige Borsäure, oder auch auf trockenem Wege Lithiumcarbonat zu zersetzen. — In einigen Fällen wurden Krystalle, in anderen Fällen ein durchsichtiger Gummi erhalten, welchen die einen Autoren die Zusammensetzung $Li_2O . 2B_2O_3$, Filsinger dagegen die Formel $LiO . 4B_2O_3 . 24H_2O$ zuschreiben. Man scheint nach den vorliegenden Versuchen leicht gummiartige Massen zu erhalten und wohl wahrscheinlich dann, wenn man nicht Borsäure im Ueberschuss verwendet. Vielleicht beruht dieses auf Bildung von schlecht definirbaren, basischen Salzen. Sicherlich ist mit einiger Berechtigung das Capitel über die Verbindungen der Borsäure mit Lithiumoxyd im Handbuche von Gmelin-Kraut als mangelhaft bekannt durch besonderen Druck hervorgehoben.

1) Bloxam (Chem. Soc. Qu. J. **12**. 177).
2) Gmelin (anorg. Chem. II. 87).
3) Arfverdson II. 344.
4) Filsinger (Fittic. Jahresber. 1876, S. 225, und Bull. Soc. chem. **26**. 135).

### 1. Darstellung von wasserhaltigem krystallisirten Lithiumborat.

Wie Gmelin, Arfverdson und Filsinger liess ich zunächst Borsäure auf Lithiumcarbonat einwirken, gewann jedoch Borate, die stets beträchtliche Mengen von Carbonat enthielten. Es wurde desshalb versucht, Borsäure direct auf Lithiumoxyd einwirken zu lassen, wobei zu berücksichtigen war, dass das Lithiumoxyd vollständig kohlensäurefrei sein musste. Ein derartiges Präparat war nicht durch einfaches Glühen von Lithiumnitrat herzustellen; es wurde desshalb die Darstellung desselben durch starkes Schmelzen von Nitrat in einem mit durchbohrtem Deckel versehenen Kupfertigel im Wasserstoffstrome vorgenommen. — Das auf diesem Wege erhaltene Lithiumoxyd war völlig rein und wurde sofort mit ausgekochtem Wasser in einer geschlossenen Flasche zur Lösung gebracht; zugleich war eine Lösung umkrystallisirter Borsäure von bekanntem Gehalt bereitet. Es wurden nun unter Benützung dieser Lösungen:

1) 3 Moleküle Lithiumoxyd mit 1 Molekül Borsäure
2) 2 „ „ „ 1 „ „
3) 1 „ „ „ 1 „ „

zusammengebracht und im Vacuum-Exsiccator der Krystallisation überlassen. Aus allen drei verschiedenen Mischungen wurde in allen Fällen ein und dasselbe schön krystallisirte Lithiumborat erhalten; die im Folgenden ausgeführten Analysen wurden mit Salzen derartig verschiedener Herkunft ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die schön ausgebildeten Krystalle mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und vor der Bestimmung zwischen Fliesspapier sorgfältig getrocknet.

Da das Lithium nicht exact als Sulfat bestimmbar, in Folge dessen die Verflüchtigung des Bor als Borammoniumfluorid und darauf folgende Abtreibung mit Schwefelsäure nicht mit Erfolg durchführbar ist, so beschränkte ich mich hier darauf, auf möglichst sorgfältige Weise die Wasser- und Lithium-Bestimmungen auszuführen und berechnete die Borsäuremenge aus der Differenz. — Die Bestimmung des Wassergehaltes wurde in einem Verbrennungsrohre ausgeführt. Um zu vermeiden, dass allenfalls bei höherer Temperatur sich verflüchtigende Borsäure im vorgelegten Chlorcalciumrohre mit zur Wägung gelange, wurde zwischen Substanz und Chlorcalciumrohr eine grössere Menge von glühendem, trockenem Aetzkalk eingeschaltet und dann durch einen trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom alles Wasser übergeführt. Die Analysen ergaben folgende übereinstimmende Resultate:

| Angewandte Salzmenge | Gefundenes Wasser | Prozentgehalt des Borates an $H_2O$ |
|---|---|---|
| 1.2460 | 0.9248 | 74.21 |
| 0.9365 | 0.6948 | 74.18 |
| 1,1172 | 0,8290 | 74.20 |
| 0.8641 | 0.6412 | 72.22 |

Im Mittel 74,20 % $H_2O$.

Da bei den Wasserbestimmungen das Salz sich im Porzellanschiffchen sehr stark aufbläht und nicht quantitativ in demselben zurückbleibt, so wurde die Bestimmung des Lithiumgehaltes stets in einer besonderen Portion und zwar als Phosphat in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Es wurde durch Analyse eingewogener Salzmengen folgende Resultate erhalten:

| Angewandte g des Borates | Gefundene g $Li_3PO_4$ | Berechnete g $Li_2O$ | Prozentgehalt des Borates an $Li_2O$ |
|---|---|---|---|
| 0,7264 | 0,1443 | 0,0560 | 7,71 |
| 0,6860 | 0,1359 | 0,0527 | 7,68 |
| 0,8043 | 0,1622 | 0,0625 | 7,78 |
| 0,5988 | 0,1177 | 0,0457 | 7,63 |
| 0,8694 | 0,1573 | 0,0678 | 7,80 |

Im Mittel 7,72 % $Li_2O$.

Hieraus ergibt sich der Gehalt des krystallisirten borsauren Lithiums in 100 Theilen

| | |
|---|---|
| Wasser | 74,20 |
| $Li_2O$ | 7,72 |
| $B_2O_3$ (Differenz) | 18,08 |
| | 100,00 |

und es verhalten sich nach den Mittelwerthen vieler Analysen

$$Li_2O : B_2O_3 : H_2O = \frac{7,72}{30} : \frac{18,08}{70} : \frac{74,20}{18}$$
$$= 25,73 : 26,4 : 412,22$$
$$1 : 1,02 : 16,02$$
$$Li_2O : B_2O_3 : H_2O.$$

Die Formel des krystallisirten Lithiumborates ist:

$$Li_2O . B_2O_3 . 16H_2O,$$

und es stimmen die für eine solche Verbindung berechneten Prozente gut mit den gefundenen Werthen überein.

| | Molekular-Gewicht | Für $Li_2O . B_2O_3 . 16H_2O$ berechnete % | Gefundene % |
|---|---|---|---|
| $Li_2O$ . . . . | 30 | 7,73 | 7,72 |
| $B_2O_3$ . . . . | 70 | 18,04 | 18,08 |
| $16H_2O$ . . . . | 288 | 74,25 | 74,20 |
| $Li_2O . B_2O_3 . 16H_2O$ | 388 | 100,00 % | 100,00 % |

Bei Ausserachtlassung des Wassergehaltes wäre nach diesem Ergebnisse das untersuchte Salz als ein Metaborat des Lithiums zu betrachten und ihm die Formel $(BO_2)_2Li_2$ oder $LiBO_2$ zu geben.

Durch die Arbeiten Le Chatelliers angeregt wurde jedoch eine genauere Untersuchung des Wassergehaltes an vorliegendem Borate vorgenommen, und es zeigte sich, dass das Salz bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, nur $14H_2O$ verlor und erst bei 160° übersteigender Temperatur die weiteren 2 Moleküle Wasser abgab.

Dieses letztere Wasser ist daher in der That fester gebunden und darf vielleicht als basisches Wasser aufgefasst werden; hiernach würde das dargestellte Lithiumborat sich in die von Wurtz angenommene Classe der Orthoborate (siehe oben S. 20) einreihen lassen — mit der Formel:

$$B_2O_3 . Li_2O . 2H_2O + 14H_2O = BO_3LiH_2 + 7H_2O$$
$$\text{oder } (BO_3)_2Li_2H_4 + 14H_2O.$$

Liefert doch auch die in wässriger Lösung verhältnissmässig schwache Phosphorsäure mit den Alkalien Phosphate, welche noch durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

Ueber die Krystallform des soeben beschriebenen Lithimborates verdanke ich der Güte des Herrn Dr. W. Muthmann, welcher die Messungen der Krystalle im mineralogischen Institute des Herrn Professor Dr. P. Groth ausführte, folgende Mittheilung:

„Krystallsystem hexagonal. Dünne Tafeln nach der Basis o P; ausserdem treten auf das Prisma ∞ P und klein und schlecht ausgebildet die Flächen der Pyramide erster Ordnung P. Die letzteren gaben keine genügend guten Reflexe am Goniometer, so dass das Axenverhältniss nicht bestimmt werden konnte. Durch die Basis sieht man im Polarisations-Instrument das einaxige Kreuz; schwache, positive Doppelbrechung."

## 2. Darstellung von wasserfreiem Lithiumborat.

Die meisten der künstlich dargestellten Borate zeichnen sich durch ausserordentlich grossen Wassergehalt aus. Erhitzt man dieselben, so kann man zu wasserfreien Salzen, eventuell zu Metaboraten gelangen. — Es sollte versucht werden, bei niederer Temperatur wasserfreies Borat herzustellen, indem man möglichst unter Ausschluss von Wasser arbeitete. Hiezu bot die Löslichkeit der Lithiumverbindungen in Alkohol vielleicht den geeigneten Weg dar. Auch war nicht ausgeschlossen, dass sich auf diesem Wege vielleicht wasserfreies Orthoborat darstellen liesse.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst versucht eine Lösung reiner, trockener Borsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischer Lösung von völlig trockenem Chlorlithium zu fällen, jedoch ohne Erfolg, da, wie es scheint, die entstehende Salzsäure Lithiumborat in Lösung hält.

Desshalb wurde zu einem weiteren Versuche metallisches Lithium in absolutem Alkohol eingetragen und die Lösung des Lithiumalkoholates mit alkoholischer Borsäure versetzt. In der That fiel sofort ein borsaures Lithium nieder.

Es wurden desshalb grössere Mengen von Lithiummetall durch Electrolyse von geschmolzenem Chlorlithium dargestellt, wobei es sich empfiehlt, sobald die Metallkügelchen eine bestimmte Grösse erreicht haben, möglichst rasch abzukühlen. — Das Metall wurde vom umgebenden Chlorlithium mechanisch getrennt und möglichst schnell in absolutem Alkohol zur Auflösung gebracht. — Aus dieser Lösung war dann durch alkoholische Borsäurelösung sofort wasserfreies Lithiumborat als weisser, krystallinischer Niederschlag fällbar; derselbe wurde mit absolutem Alkohol bis zur Entfernung aller freien Borsäure gewaschen. Hierauf liess man das Präparat, um mechanisch anhaftenden Alkohol zu entfernen, im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure etwa eine Woche liegen, brachte es wiederholt zur Wägung, bis nach 20stündigem Liegen Gewichts-Constanz festgestellt war. Trotzdem das Borat nun vollständig trocken und äusserlich alkoholfrei war, liessen sich qualitativ in demselben durch die Jodoform-Reaction noch beträchtliche Mengen von Alkohol nachweisen, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass dieses aus alkoholischer Lithiumlösung erhaltene Borat Krystallalkohol enthält. Letzterer wurde zur Analyse des Borates durch vorsichtiges Erwärmen bis zur abermaligen Gewichts-Constanz bei 160° vollständig entfernt und bei der Untersuchung des wasser- und alkoholfreien Borats gefunden:

| Abgewogene g Substanz | Gewogene g $Li_3PO_4$ | Berechnete g $Li_2O$ | In Prozenten $Li_2O$ |
|---|---|---|---|
| 0,4816 | 0,3722 | 0,1444 | 29,98 |
| 0,3924 | 0,3034 | 0,1177 | 29,99 |
| 0,5102 | 0,3940 | 0,1528 | 29,94 |
| | | Im Mittel | $Li_2O = 29,97\ \%$ |

Es ergibt sich sonach als Gehalt des wasserfreien Lithiumborates in 100 Theilen

| | |
|---|---|
| $Li_2O$ | 29,97 |
| $B_2O_3$ (aus Differenz) | 70,03 |

und es verhalten sich nach den Mittelwerthen der drei Analysen:

$$Li_2O : B_2O \quad \frac{29,97}{30} : \frac{70,03}{70} \quad 0,999 : 1,00 \quad 1 : 1.$$

Es besitzt demnach das unter Ausschluss von Wasser bei niederer Temperatur aus der alkoholischen Lösung dargestellte Borat die Formel: $Li_2O . B_2O_3$ oder $LiBO_2$ und ist ein Metaborat, das bisher ebenfalls noch nicht erhalten worden ist.

## Ueber Rubidium-Borate.

Rubidiumborate sind, wie wohl vorauszusehen, beständiger als entsprechende Lithiumverbindungen, da wir im $Rb_2O$ eine stärkere Base vor uns haben. — So wurde auch von Reisig[1]) durch Auflösen von Rubidiumcarbonat in Borsäure ein krystallisirtes $Rb_2O . 2B_2O_3 . 6H_2O$ erhalten. Die Existenz dieses Salzes kann ich bestätigen; ich erhielt dasselbe in kleinen prismatischen Krystallen beim Eindunsten von Rubidiumlauge mit überschüssiger, wässriger Borsäure. Da von Reisig nur eine Bestimmung dieses Borates vorliegt, so sei die Zusammensetzung des von mir erhaltenen Präparates mitgetheilt.

Es wurde gefunden in 100 Theilen:

| | Molekular-Gewicht | Für $Rb_2O . 2B_2O_3 . 6H_2O$ berechnet | Hiefür gefunden |
|---|---|---|---|
| $Rb_2O$ . . . . | 186 | 42,85 | 42,78 |
| (2)$B_2O_3$ . . . . | 140 | 32,26 | 32,53 |
| (6)$H_2O$ . . . . | 108 | 24,89 | 24,69 |
| $Rb_2O . {}_6B_2O_3 . {}_2H_2O$ | 434 | 100,00 | 100,00 |

Das Rubidium ist sehr wohl als Sulfat bestimmbar, und so wurden die Borsäuremengen durch Gewichtsverlust ermittelt, indem ich dieselben nach der oben auf p. 14 geschilderten Weise als Ammoniumborfluorid verflüchtigte.

1) Annal. Pharm. 127, 33. J. B. 1862. 123.

Ein wasserfreies Rubidiumborat erhielt Verfasser durch Auflösen von Rubidiumoxyd, das nach spectralanalytischer Untersuchung völlig rein war, in Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit überschüssiger alkoholischer Borsäure.

Es entsteht hiebei sofort ein feiner, krystallinischer Niederschlag, den man mit Alkohol gut auswaschen kann. Das erhaltene Präparat wurde analog dem beschriebenen Lithiummetaborat vollständig vom mechanisch anhaftenden Alkohol befreit, enthielt jedoch dann noch Krystallalkohol und wurde nach dessen Entfernung zur Rubidium- und Borsäure-Bestimmung verwendet.

| Angewandte g Rubidiumborat | Gefundene g $Rb_2SO_4$ | Berechnete g $Rb_2O$ | Gehalt d. Borates an $Rb_2O$ in 100 Theilen |
|---|---|---|---|
| 0,4716 | 0,3858 | 0,2682 | 56,87 |
| 0,5028 | 0,4101 | 0,2868 | 57,04 |
| 0,4236 | 0,3446 | 0,2410 | 56,95 |

Im Mittel 56,94 % $Rb_2O$.

Zur Controlle wurden auch zwei Rubidium-Bestimmungen mittels Platinchlorid ausgeführt; dieselben zeigten sehr gute Uebereinstimmung mit obigen Analysen:

| Gewogene g Borat | Gefundene g $PtCl_6Rb_2$ | Berechnete g $Rb_2O$ | Prozentgehalt des Salzes an $Rb_2O$ |
|---|---|---|---|
| 0,4312 | 0,7625 | 0,2458 | 57,00 |
| 0,4620 | 0,8191 | 0,2631 | 56,96 |

Als Mittel der nach beiden Methoden erhaltenen Werthe ergibt sich die Zusammensetzung dieses Rubidiumborates.

| | Gefundene % | Für $Rb_2O.2B_2O_3$ berechnete % |
|---|---|---|
| $Rb_2O$ | 56,96 | 57,06 |
| $2B_2O_3$ | 43,04 | 42,94 |
| $Rb_2O.2B_2O_3$ | 100,00 | 100,00 |

Während aus wässriger Lösung $Rb_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 6H_2O$ erhalten wurde, kann man bei gewöhnlicher Temperatur aus alkoholischer Lösung direct das wasserfreie Rubidiumtetraborat $Rb_2B_4O_7$ gewinnen.

## Ueber Cäsium-Borate.

Cäsiumborate sind bisher noch nicht erhalten worden. Ausser in der Kostbarkeit des Materiales mag der Grund hiefür vor Allem auch darin liegen, dass die Verbindungen des Cäsiumoxyds mit der Borsäure, wie Verfasser beobachtete, im Allgemeinen sehr löslich sind. So wurde beispielsweise Cäsiumlauge mit überschüssiger, wässriger Borsäure im Vaccuum über Phosphor-Pentoxyd ausserordentlich weit eingedunstet; es konnten jedoch stets nur unansehnliche, leichtlösliche, krystallinische Ausscheidungen erhalten werden, welche Gemische von Cäsiumborat und freier Borsäure waren.

Bei weiteren Versuchen löste Verfasser desshalb Cäsiumoxyd in absolutem Alkohol und versetzte analog der Darstellung des $Rb_2B_4O_7$ mit alkoholischer Borsäure. — Da Cäsiumborate auch in Alkohol nicht so unlöslich sind, wie die Lithium- und Rubidium-Verbindungen, so wird nicht sofort ein Niederschlag erzeugt. Jedoch konnte durch geringes Eindunsten der alkoholischen Lösung Cäsiumborat als feiner, weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten werden. Immerhin gingen wegen der Löslichkeit des Cäsiumborates beim Auswaschen mit absolutem Alkohol nicht unbeträchtliche Mengen in das Filtrat. — Das Präparat verhielt sich wie die aus alkoholischen Lösungen hergestellten Lithium- und Rubidiumborate und wurde nach der Fluorammonium-Methode analysirt, indem das Cäsium als Sulfat zur Wägung gelangte; die Borsäure wurde aus der Differenz der eingewogenen Substanzmenge und dem erhaltenen Cäsiumoxyd bestimmt. Die Analysen des wasserfreien borsauren Cäsiums ergaben hiebei:

| | Analyse | | |
|---|---|---|---|
| | No. I | No. II | No. III |
| Angewandte g Cäsiumborat | 0,4691 | 0,3872 | 0,5011 |
| Gefundene g $Cs_2SO_4$ | 0,3448 | 0,2841 | 0,3682 |
| Hieraus berechnete g $Cs_2O$ | 0,2686 | 0,2212 | 0,2853 |
| Gefundene % $Cs_2O$ | 57,26 | 57,13 | 56,95 |
| Gefundene % $B_2O_3$ | 42,74 | 42,87 | 43,05 |

Hieraus ergibt sich das Verhältniss:

$$Cs_2O : B_2O_3 = \frac{57{,}11}{282} : \frac{42{,}89}{70} = 1 : 3$$

und die Zusammensetzung des Borates ist:

$$Cs_2B_6O_{10} \text{ oder } Cs_2O \,.\, 3B_2O_3.$$

| | Molekular-Gewicht | Für $Cs_2B_6O_{10}$ berechnete % | Hiefür gefundene % |
|---|---|---|---|
| $Cs_2O$ | 282 | 57,32 | 57,11 |
| $2B_2O_3$ | 210 | 42,68 | 42,89 |
| | 492 | 100,00 | 100,00 |

Versucht man die oben erhaltenen Borate des Lithium, Rubidium und Cäsium in die anfangs dieses Abschnittes skizzirten Classen von borsauren Salzen einzureihen, so ist das aus alkoholischer Lösung dargestellte wasserfreie $LiBO_2$ oder $Li_2O \,.\, B_2O_3$ in die vierte Gruppe von Le Chatellier einzureihen; es schliesst sich diese Verbindung an das Kalkborat von Ditte und Le Chatellier in seiner Zusammensetzung an. Wenn auch das Lithiumborat bei niederer Temperatur, das Kalksalz bei hoher Temperatur erhalten wurde, so ist beiden Verbindungen doch das gemeinsam, dass sie unter Ausschluss von Wasser dargestellt wurden. Es schliesst sich auch hierin das Lithium an die Calciumgruppe an, wie wir es ja auch an den Carbonaten, Phosphaten u. s. w. des Lithiums kennen; das wasserfreie Lithiumborat ist analog dem Kalksalz zusammengesetzt.

Auch das wasserhaltige $Li_2B_2O_4 + 16H_2O$ schliesst sich, wenn man, wie oben geschehen, einen Theil des Wassers wohl mit Recht als Constitutionswasser auffasst, an das Orthoborat des Calciums $(BO_3)_2Ca_3H_4$ an; es ist nach pag. 20 als $(BO_3)_2Li_2H_4 + 14H_2O$ aufzufassen. Auch hier ist die Analogie von Kalk- und Lithiumverbindungen und hiermit die Ausnahmestellung des Lithiums als Glied der ersten Gruppe im System gegeben.

1) Das Salz nahm beim Erhitzen ganz allmählich an Wassergehalt ab.

Bei näherer Untersuchung des wasserhaltigen Rubidiumborates $Rb_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 6H_2O$ gelang es nicht (Seite 30) festzustellen, ob ein Theil des Wassers fester gebunden ist oder nicht, so dass zur Zeit eine Einreihung in eine der sechs Classen wasserhaltiger Salze unmöglich ist. — Das aus alkoholischer Lösung erhaltene borsaure Rubidium schliesst sich in seiner Zusammensetzung vollständig an den wasserfreien Borax an. — Auch zeigten Versuche, dass man wasserfreies $Na_2B_4O_7$ direct erhält, wenn man Natrium-Alkoholat mit überschüssiger Borsäure versetzt. Sofort bildet sich hierbei ein sehr voluminöser Niederschlag, der jedoch sehr schwer mit Alkohol auswaschbar ist. Dieses wurde in einem Falle durchgeführt und die Analyse ergab wasserfreies Natriumtetraborat.

Was die Verbindungen des Cäsiumoxyds mit der Borsäure anbetrifft, so kennen wir zur Zeit kein Cäsiumsalz, das sich in eine der sechs Classen von Wurtz einreihen liesse; wasserhaltige Cäsiumborate sind noch nicht dargestellt. Es beruht dieses auf der leichten Wasserlöslichkeit derselben. Aus alkoholischer Lösung wurde dagegen ein wasserfreies Borat erhalten und hier sehen wir, dass 1 Molekül Cäsiumoxyd 3 Moleküle Borsäure bindet — es entsteht sofort ein Hexaborat $Cs_2B_6O_{10}$. — Diese Verbindung lässt sich in keine der von Le Chatellier aufgestellten vier Classen einreihen; jedoch ist zu bemerken, dass diese Classen für Verbindungen aufgestellt wurden, die sich bei höherer Temperatur bilden.